

## **ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y DE TEXTURAS EN ALEACIÓN Fe<sub>43.5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7.5</sub> CON MEMORIA DE FORMA**

### **MICROSTRUCTURAL AND TEXTURE STUDY IN Fe<sub>43.5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7.5</sub> SHAPE MEMORY ALLOY**

**Juan M. Vallejos<sup>1</sup>, César E. Sobrero<sup>1</sup>, Paulo La Roca<sup>2</sup>, Jorge A. Malarria<sup>1</sup>**

(1) Instituto de Física Rosario-CONICET- UNR, Bv. 27 de Febrero 210 bis, Rosario - Argentina

(2) Centro Atómico Bariloche-CNEA-CONICET, Av. Ezequiel Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche - Argentina  
(e-mail: vallejos@ifir-conicet.gov.ar)

*Recibido: 24/11/2015 - Evaluado: 24/12/2015 - Aceptado: 14/01/2016*

#### **RESUMEN**

La aleación Fe<sub>43.5</sub>Mn<sub>34</sub>Al<sub>15</sub>Ni<sub>7.5</sub>, descubierta recientemente, presenta comportamiento pseudoelástico en un amplio rango de temperaturas. Esta característica resulta atractiva para aplicaciones automovilísticas, espaciales, criogénicas y sísmicas. En la actualidad no existe un análisis exhaustivo de las distintas fases que pueden generarse en la aleación con los tratamientos térmicos y de la influencia de las texturas sobre las propiedades de memoria de forma. El material estudiado fue laminado en caliente a una temperatura de 1000°C y luego tratado térmicamente a diferentes temperaturas a fin de analizar las fases presentes, su microestructura y sus orientaciones cristalinas. Se determinó que la fase martensítica  $\gamma_x$  se logra con temple desde temperaturas superiores a los 1200°C. Además, bajo tratamientos térmicos por encima de 1000°C se obtienen tamaños de grano en la fase  $\alpha$  cercanos al mm, resultando a priori en una mejora de las propiedades pseudoelásticas de la aleación.

#### **ABSTRACT**

Fe alloy 43.5Mn34Al15Ni7.5 recently discovered, has pseudoplastic behavior in a wide temperature range. This characteristic is attractive for automobile, space, cryogenic and seismic applications. Currently there is no comprehensive analysis of the phases generated by heat treatments in the alloy and the influence of textures on shape memory properties. generated in the alloy with heat treatment and the influence of the textures on the properties of shape memory. The material studied was hot rolled at a temperature of 1000 ° C and then heat treated at different temperatures in order to analyse the phases present, microstructure and crystal orientations. The studies show that the martensitic phase ( $\gamma_x$ ) is achieved with quenching in water at temperatures over 1200°C. Furthermore, heat treatments above 1000°C generate grain sizes in a phase close to a millimeter. This grains growth would improve pseudoelastic properties of the alloy.

Palabras clave: pseudoelasticidad, transformación de fase, composición, tratamientos térmicos

Keywords: pseudoelasticity, phase transformation, composition, heat treatment

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades de las aleaciones con memoria de forma o shape memory alloys (SMA) se deben a una transformación de fase martensítica que ocurre en el material. Dentro de ellas, la pseudoelasticidad es de las más estudiadas (Otsuka *et al.*, 1976). Esta propiedad se relaciona con la posibilidad de inducir la transformación martensítica por aplicación de tensión mecánica cuando el material está en fase austenítica, a una temperatura fija  $T > A_f$  ( $A_f$ : Austenite finish). En esta condición se logran grandes deformaciones reversibles (un orden de magnitud superior a las elásticas) con una alta disipación de energía en algunos materiales, lo cual hace posible sus aplicaciones como dispositivos amortiguadores.

Dentro de las SMA, el Ni-Ti presenta una de las mejores respuestas pseudoelásticas en su estado policristalino, alcanzando deformaciones reversibles de 6.6% (Yoneyama & Sachdeva, 2009). Sin embargo puede fracturarse con deformaciones superiores al 30% en el caso de que se lamine en frío sin recocidos intermedios. Por éste y otros motivos, como su elevado costo relativo, se han desarrollado las aleaciones de base hierro, que poseen una mejor deformabilidad y menor costo (Stanford & Dunne, 2010). Entre las aleaciones de base hierro, las de base Fe-Mn-Si han concentrado la mayor parte de interés en el área de aleaciones con memoria de forma ferrosas en los últimos años (Baruj & Troiani, 2008; Omori *et al.*, 2011). Sin embargo la familia de las aleaciones Fe-Mn-Si no son termoelásticas. Recientemente ha sido desarrollada una nueva aleación perteneciente al grupo de las Fe-Mn, que presenta propiedades termoelásticas (Ando *et al.*, 2009): se trata de la aleación Fe-Mn-Al-Ni (FMAN) con alto contenido de Mn ( $\geq 30\%$ ).

La aleación ternaria que sirve de base para el FMAN es la  $Fe_{49}Mn_{36}Al_{15}$  (%at), que presenta una inusual transformación martensítica desde una fase austenítica BCC desordenada de alta temperatura ( $\alpha$ ) a una martensita FCC a temperatura ambiente ( $\gamma'$ ) (Umino *et al.*, 2006), aunque en este caso sigue sin ser termoelástica. La adición de Ni y la precipitación de Ni-Al, una fase BCC ordenada B2, en la matriz desordenada da lugar a la transformación termoelástica en la aleación FMAN.

El análisis del diagrama de fase de la aleación ternaria Fe-Mn-Al permitió evaluar el rango de composiciones y las temperaturas en las cuales la fase  $\alpha$  se hace presente (Kwon *et al.*, 2011), así como la estabilidad de las fases con la temperatura. Sin embargo aún no se encuentra en la literatura un estudio detallado de las fases presentes en la aleación cuaternaria FMAN ni de las texturas desarrolladas.

Los últimos trabajos de Tseng *et al.* (2015a; 2015b), en monocristales orientados muestran las diferencias en las respuestas pseudoelásticas cuando se varían las condiciones de carga (tracción/compresión) y cuando se modifica el tamaño de los precipitados. En el área de policristales, el reciente trabajo de Vollmer *et al.* (2015) muestran los beneficios que presenta la formación de la fase  $\gamma$  (FCC) en borde de grano para las propiedades pseudoelásticas de FMAN.

El objetivo del presente trabajo es analizar las fases que se originan a distintas temperaturas y sus composiciones en la aleación  $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$  (%at) en el rango que va desde los 600°C hasta los 1250°C, así como la evolución de las texturas de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ .

## METODOLOGÍA

El material fue fundido en horno de arco con la composición nominal ( $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$ ) y luego homogeneizado en atmósfera de argón a 1000°C durante 24 horas. A continuación, la aleación fue laminada en caliente a 1000°C hasta un espesor de 1mm con una deformación total de 87.5%. Se cortaron porciones de material de 1.5x1.5 mm<sup>2</sup>. Las muestras se sometieron a 2 tipos de tratamientos térmicos:

- 1- Calentamientos a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000 °C, 1150°C y finalmente 1250°C. Las muestras fueron mantenidas durante 1h a dichas temperaturas y luego fueron templadas en agua con hielo.

- 2- Un calentamiento a 1250°C, con una meseta de 1h y un posterior enfriamiento lento a 1100°C, 800°C y 600°C seguido de un temple en agua con hielo.

Con el fin de evitar oxidaciones, los tratamientos fueron llevados a cabo en atmósfera de argón (600-1000°C) y aquellas que requerían ser llevadas a 1250°C fueron encapsuladas en cuarzo.

Para la determinación de las fases presentes y sus correspondientes texturas cristalográficas se utilizó un difractor de rayos X Philips X'Pert Pro MPD, equipado con un tubo de Cu, lentes de rayos, placas paralelas, monocromador de grafito y cuna de Euler.

Para realizar los estudios metalográficos, las muestras fueron pulidas mecánicamente y atacadas con una solución de 7% de ácido nítrico y 93% de alcohol etílico. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio óptico PME3 Inverted Metallurgical Olympus.

A fin de identificar las fases presentes observadas en las imágenes metalográficas y determinar la composición de cada una de estas, las muestras fueron examinadas con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 FESEM Environmental con soft TSL con sistema Orientation Image Microscopy-EBSD.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las micrografías obtenidas en las muestras sometidas a los tratamientos 1 y 2 para distintas temperaturas. En las muestras tratadas a 600°C y 700°C pueden observarse 3 fases diferenciadas. La fase  $\beta\text{Mn}$  es una fase cúbica (grupo puntual 213), que crece sobre la fase  $\alpha$  aproximadamente hasta los 800°C para la composición analizada. Por encima de los 900°C, no se encuentran trazas de ella. En el rango comprendido entre los 900 y 1000°C la muestra es bifásica con una mezcla entre de  $\alpha$  y  $\gamma$ . A 1150°C la muestra se encuentra casi en su totalidad en fase  $\alpha$ , exceptuando algunas regiones mínimas, no mostradas en la figura, en las cuales aún es posible observar una mínima cantidad de  $\gamma$ . La fase  $\alpha$  es la que da origen a la fase martensítica  $\gamma'$  que es la que presenta las propiedades de memoria de forma. En la figura 1-f) puede observarse la aparición de esta martensita en el tratamiento térmico de 1250°C. Fases análogas se observan en las metalografías de las muestras sometidas al tratamiento térmico 2. Se pudo observar que en tratamientos térmicos a 1100°C predomina la fase  $\alpha$ , mientras que a 600°C la fase más abundante es la  $\gamma$ .

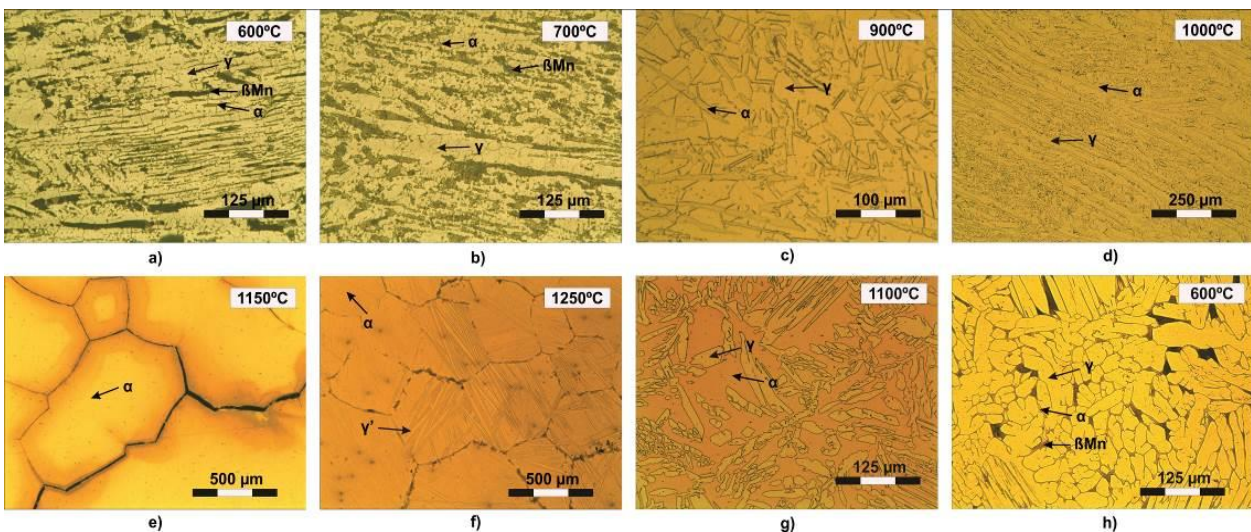


Fig. 1: Micrografías ópticas de las muestras laminadas; a) b) c) d) e) y f) con tratamiento térmico 1 y templadas desde 600°C, 700°C, 900°C, 1000°C, 1150°C y 1250°C, g) y h) con tratamiento térmico 2 y templadas desde 1100°C y 600°C.

Las fases inducidas por los tratamientos térmicos a distintas temperaturas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, a fin de complementar los estudios metalográficos. En los difractogramas correspondientes a ambos tratamientos térmicos (ver Figura 2), se identificaron los picos característicos de la fase  $\beta$ Mn a temperaturas de temple desde 600°C a 800°C. Además en aquellos correspondientes a la aleación tratada térmicamente entre 900°C y 1150°C la fase  $\beta$ Mn ya no se observa, lo cual se corresponde con las imágenes metalográficas presentadas anteriormente, y aparecen únicamente las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ . En cambio, en los difractogramas de las muestras templadas desde temperaturas entre 1200°C y 1250°C, se pueden observar picos correspondientes a la fase  $\gamma'$ . En la Figura 2-c) pueden observarse algunos picos minoritarios correspondientes a la fase  $\gamma$ , que como se aclaró previamente, aún a esta temperatura podía encontrarse precipitada en borde de grano.

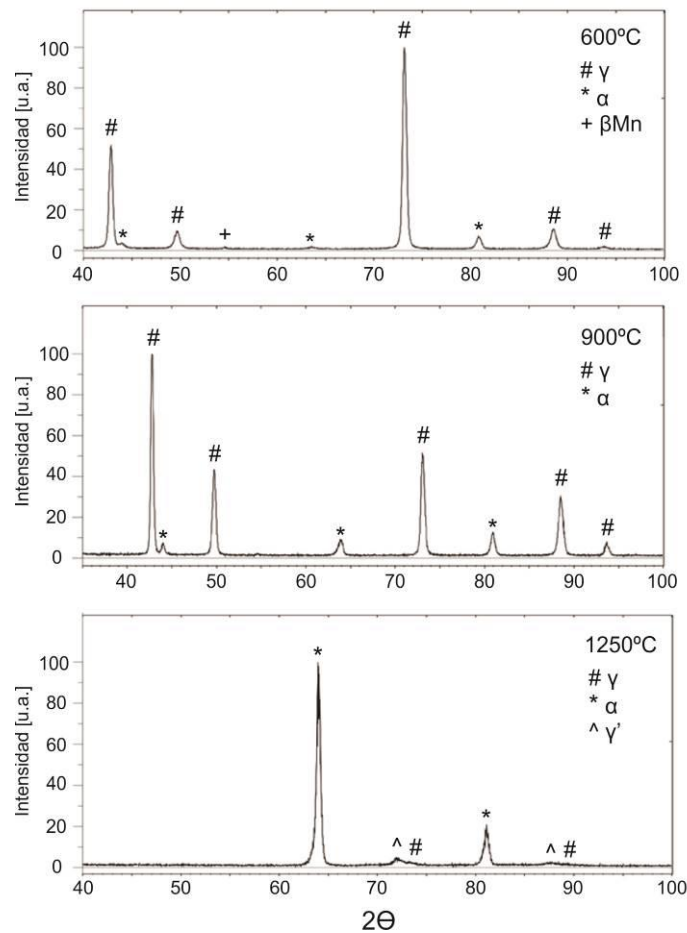


Fig. 2: Difractogramas de rayos X de distintas muestras laminadas con tratamientos térmicos del tipo 1: a) 600°C, b) 900°C y c) 1250°C.

Las imágenes SEM obtenidas se muestran en la Figura 3. En las correspondientes a los tratamientos a 600°C, 700°C y 800°C se observa la fase  $\beta$ Mn sobre los granos elongados de la fase  $\alpha$ . Además, la presencia de esta fase disminuye al aumentar la temperatura de templado, hasta que deja de observarse en temple desde temperaturas superiores a 800°C. A partir de esta temperatura aparecen únicamente en la superficie del material las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ , como se muestra en la imagen correspondiente al tratamiento térmico a 1000°C.

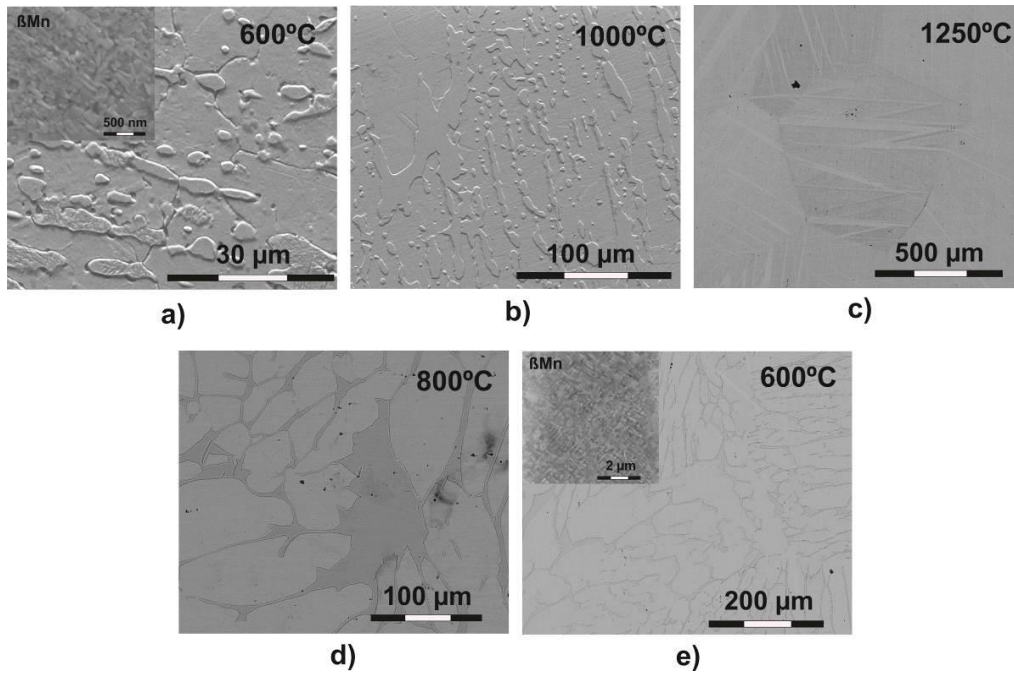


Fig. 3: Imágenes SEM de muestras laminadas y con tratamientos térmicos: del tipo 1 y templada a 600°C (a), 900°C (b) y 1250°C (c), y del tipo 2 y templada a 800°C (d) y 600°C (e).

La composición de las fases  $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\gamma'$  presentes en las muestras bajo el tratamiento térmico 1 se muestra en las Tablas 1, 2 y 3. La composición de la fase  $\gamma$  se mantiene constante en todo el rango de temperaturas, mientras que la fase  $\alpha$  presenta menores porcentajes de Fe y Mn y mayores de Al y Ni al reducirse la temperatura. Además, puede verse que luego del austenizado y temple a 1250°C las fases  $\alpha$  y  $\gamma'$  presentan composiciones muy cercanas a la nominal de la aleación. La presencia de una mayor cantidad de Al en la fase  $\alpha$  se puede deber a que este elemento actúa como estabilizador de la ferrita, así como la mayor presencia de Ni (conocido elemento gamageno) en la fase  $\gamma$ . Al existir una diversidad de fases a lo largo de todo el diagrama de fases, es de esperarse que la solubilidad de los elementos varíe y que existan diferencias en la composición de algunas de ellas.

Tabla 1: Composición de la fase  $\alpha$  de la aleación luego del laminado y del tratamiento térmico 1 a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
600	37.3	28.3	22.3	12.1
800	34.8	25.7	26.1	13.4
1000	39.9	30.4	19.8	9.9

Tabla 2: Composición de la fase  $\gamma$  de la aleación luego del laminado y tratamiento térmico 1 a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
600	44.0	35.8	13.9	6.3
800	43.0	35.5	15.8	5.7
1000	45.5	34.6	14.4	5.5

Tabla 3: Composición de la fase  $\gamma'$  de la aleación luego del laminado y tratamiento térmico 1 a 1250°C

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
1250	43.6	34.2	14.6	7.6

Las composiciones de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  de las muestras sometidas a los tratamientos del tipo 2 se observan en las Tablas 4 y 5. De la misma forma que en el caso anterior, la fase  $\gamma$  mantiene su composición constante en todo el rango de temperaturas, mientras que la fase  $\alpha$  se compone de porcentajes menores de Fe y Mn y mayores de Al y Ni. Por otra parte, resulta notable la reducción de Mn para la fase  $\alpha$  en las muestras templadas a 800°C. Esto se puede adjudicar a la incipiente formación de la fase  $\beta$ Mn que crece a expensas de la fase  $\alpha$ .

Tabla 4: Composición de la fase  $\alpha$  de la aleación luego del laminado y tratamiento térmico 2 a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
800	43.6	29.8	18.8	7.8
1100	42.2	33.1	17.0	7.7
1250	43.5	34.3	14.7	7.5

Tabla 5: Composición de la fase  $\gamma$  de la aleación luego del laminado y tratamiento térmico 2 a distintas temperaturas

Temperatura de templado [°C]	% Atómico			
	Fe	Mn	Al	Ni
600	44.6	34.9	14.2	6.3
800	45.2	35.3	12.6	6.9
1100	43.6	35.2	14.2	7.0

En la Figura 4 se muestra la evolución del tamaño de grano promedio para las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ . En ella puede observarse que el tamaño de grano de la fase  $\gamma$  permanece constante durante casi todo el rango de temperatura. Las mediciones por encima de los 1000°C no se muestran ya que la fase es muy minoritaria. Sin embargo el tamaño de grano promedio de la fase BCC aumenta drásticamente cuando la temperatura de los tratamientos supera los 1000°C, llegando a dimensiones casi del mm para los tratamientos de más altas temperaturas.

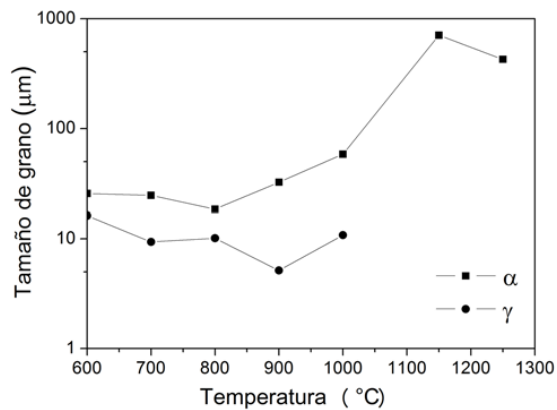


Fig. 4: Evolución del tamaño de grano promedio para las fases estables  $\alpha$  y  $\gamma$ .

Es conocido dentro de las aleaciones con memoria de forma que el tamaño de grano condiciona fuertemente el efecto pseudoelástico (Sobrero *et al.*, 2012). El poder generar granos de dimensiones cercanas al mm en un solo tratamiento térmico, a priori resulta beneficioso para la pseudoelasticidad, siempre que no se generen problemas severos de incompatibilidad entre granos vecinos.

El análisis de las texturas incluyó la medición de 3 figuras de polo de cada una de las fases. En la fase  $\gamma$  fueron medidos los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220). En la fase  $\alpha$  los picos medidos fueron (110), (200) y (112). La Figura 5 muestra las figuras de polo (110) $_{\alpha}$  correspondientes a 5 temperaturas diferentes. En la citada figura se indican las direcciones de laminado (RD) y transversal (TD) correspondientes al sistema de referencia utilizado. Las componentes presentes corresponden a texturas típicas de laminado de fase BCC.

Para los tratamientos del tipo 1, puede observarse en la Figura 5 a)-c) que las texturas conservan los componentes y que las intensidades aumentan ligeramente hasta alcanzar valores máximos a la temperatura de 1000°C. En esta temperatura se produce un cambio notable en el tamaño de grano de la fase, como puede observarse en la Figura 4. Los tratamientos térmicos de tipo 2 a 1100°C y 600°C muestran que algunas de las componentes de textura se conservan, sin embargo las intensidades disminuyen y el nivel de definición de las orientaciones cambia. Esto se debe fundamentalmente a la variación en el tamaño de grano dentro de la fase.

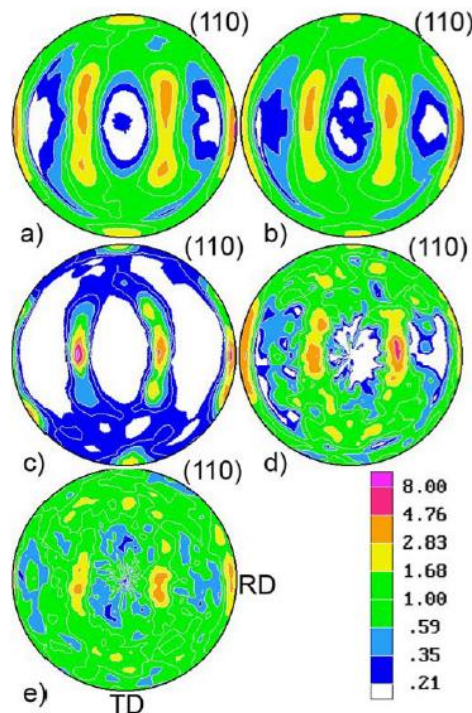


Fig. 5: Figuras de polo (110) $_{\alpha}$  muestras laminadas con tratamiento térmico de tipo 1: a) 700°C, b) 900°C, c) 1000°C. Muestras con tratamiento térmico tipo 2: d) 1100°C y e) 600°C.

En la Figura 6 se observan las texturas correspondientes a la fase  $\gamma$ . Al igual que en la fase BCC, la fase  $\gamma$  conserva la textura generada durante el laminado en todo el rango de temperaturas en los que dicha fase existe. El tratamiento térmico del tipo 2 a 600°C (Figura 6 d)) muestra una dispersión en la textura pero las componentes principales no se ven fuertemente modificadas.

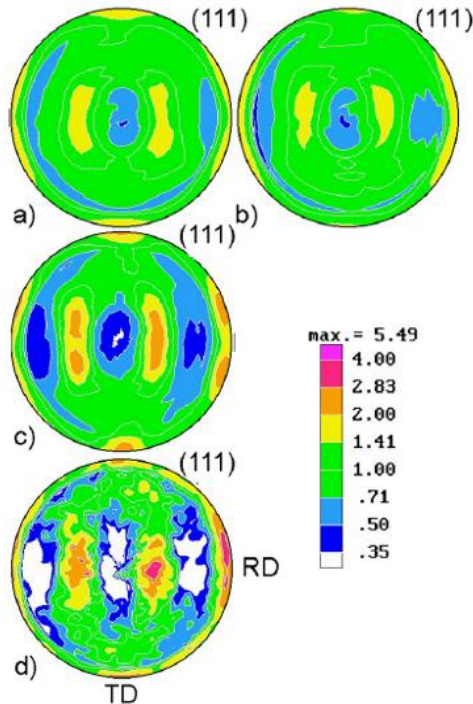


Fig. 6: Figuras de polo  $(111)_\gamma$  muestras laminadas con tratamiento térmico de tipo 1: a) 700°C, b) 900°C, c) 1000°C. Muestras con tratamiento térmico tipo 2: d) 600°C.

Las orientaciones de las fases  $\gamma$  y  $\alpha$  parecen poseer algún tipo de relación de orientaciones del tipo Kurjumov Sachs, el análisis de estas relaciones es parte de un futuro trabajo.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizaron muestras policristalinas de  $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$  (%at), obtenidas mediante fusión de arco y laminadas hasta 1mm de espesor. Los principales resultados obtenidos son los siguientes:

- La existencia de la fase  $\beta\text{Mn}$  se presenta en las muestras templadas por debajo de 800°C. Además, esta se forma únicamente en las zonas donde se encuentra presente la fase  $\alpha$ , de acuerdo a las imágenes obtenidas por microscopía óptica y de barrido.
- La aparición de la fase martensítica  $\gamma'$  se logra con temple desde temperaturas superiores a los 1200°C.
- Los estudios de EDS muestran que la composición de la fase  $\gamma$  es muy cercana a la composición nominal de la aleación y permanece estable luego de los tratamientos térmicos. Sin embargo, la fase  $\alpha$  muestra porcentajes menores de Mn y mayores de Al y Ni y su composición depende fuertemente de los tratamientos térmicos aplicados.
- Luego de los tratamientos térmicos por encima de 1000°C, se obtienen tamaños de grano en la fase  $\alpha$  cercanos al mm, resultando a priori en una mejora de las propiedades pseudoelásticas de las aleaciones.
- Las componentes de texturas de laminado se mantienen en ambas fases,  $\alpha$  y  $\gamma$ , durante todos los tratamientos térmicos del tipo 1.



## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al personal de apoyo del Instituto de Física de Rosario, Emiliano Bolner, Federico Mateo, Daniel Castellani, Jeremías Castellani y Guido Baranello por su colaboración en este trabajo.

## REFERENCIAS

1. Ando, K., Omori, T., Ohnuma, I., Kainuma, R. & Ishida, K. (2009). Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by bcc to fcc transformation in Fe-Mn-Al alloy. *App. Phy. Lett.* *95*, 212504.
2. Baruj, A. & Troiani, H.E. (2008). The effect of pre-rolling Fe-Mn-Si-based shape memory alloys: Mechanical properties and transmission electron microscopy examination. *Materials Science and Engineering: A*, *481-482*, 574-577.
3. Kwon, E.P., Fujieda, S., Shinoda, K. & Suzuki, S. (2011). Martensitic transformation and texture in novel bcc Fe-Mn-Al-Ni-Cr alloys. *Eng. Procedia*, *10*, 2214-2219.
4. Omori, T., Ando, K., Okano, M., Xu, X., Tanaka, Y., Ohnuma, I., *et al.* (2011). Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys. *Science*, *333* (6038), 68-71.
5. Otsuka, K., Wayman, C.M., Nakai, K., Sakamoto, H. & Shimizu K. (1976). Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgica*, *24* (3), 207-226.
6. Stanford, N. & Dunne, D.P. (2010). Effect of Si on the reversibility of stress-induced martensite in Fe-Mn-Si shape memory alloys. *Acta Materialia*, *58* (20), 6752-6762.
7. Sobrero, C.E., La Roca, P., Roatta, A., Bolmaro, R.E. & Malarria, J. (2012). Shape memory properties of highly textured Cu-Al-Ni-(Ti) alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *536*, 207-215.
8. Tseng, L.W., Ma, J., Hornbuckle, B.C., Karaman, I., Thompson, G.B., Luo, Z.P., *et al.* (2015a). On the effect of precipitates on the superelastic response of [100] oriented FeMnAlNi single crystals under compression. *Acta Materialia*, *97*, 234-244.
9. Tseng, L.W., Ma, J., Wang, S.J., Karaman, I., Kaya, M., Luo, Z.P., *et al.* (2015b) Superelastic response of a single crystalline FeMnAlNi shape memory alloy under tension and compression. *Acta Materialia*, *89*, 374-383.
10. Umino, R., Liu, X.J., Sutou, Y., Wang, C.P., Ohnuma, I., Kainuma, R., *et al.* (2006). Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al System. *J. Phase Equilibria Diffus.*, *27* (1), 54-62.
11. Vollmer, M., Segel, C., Krooß, P., Günther, J., Tseng, L.W., Karaman, I., *et al.* (2015). On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys. *Scripta Materialia*, *108*, 23-26.
12. Yoneyama, T. & Sachdeva, R.L. (2009). *Shape memory effect and superelasticity in Ti-Ni alloys*. En T. Yoneyama & S. Miyazaki (eds.). *Shape Memory Alloys for Biomedical Applications* (pp. 3-19): CRC Press; 1ª edición.

